

University of Groningen

The sweet world of liquid crystals

Smits, E

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1998

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Smits, E. (1998). *The sweet world of liquid crystals: The synthesis of non-amphiphilic carbohydrate-derived liquid crystals*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Summary

Samenvatting

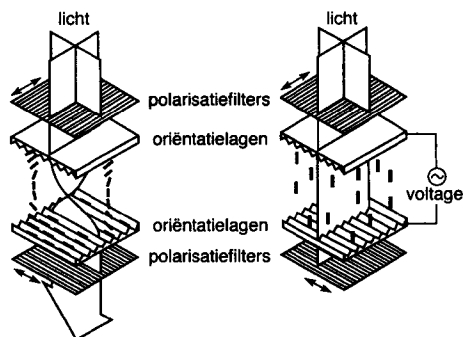
In dit proefschrift worden de syntheses van nieuwe glucose-derivaten met vloeibaar kristallijne eigenschappen beschreven. Om diegenen die weinig vertrouwd zijn met de chemie een indruk te geven van het onderzoek dat in deze dissertatie beschreven is, heb ik de onderstaande samenvatting geschreven. Daarna volgt een Engelse samenvatting voor mensen die meer kennis van de chemie hebben.

De term vloeibaar kristal doet paradoxaal aan. Hoe kan een materiaal tegelijk vloeibaar en kristallijn (vast) zijn? In de vaste fase zijn de moleculen (de kleinste deeltjes in een materiaal) netjes gerangschikt in een kristalrooster en kunnen niet bewegen (alleen trillen). In een vloeistof kunnen moleculen vrij door elkaar bewegen. Er zijn echter materialen die, als ze smelten, niet direct een doorzichtige vloeibare druppel vormen (zoals bijvoorbeeld de overgang van ijs naar water). Ze worden wel vloeibaar, maar blijven een beetje troebel, ze zijn vaak visceuzer/stroperiger dan gewone vloeistoffen. Bij een hogere temperatuur verdwijnt die viscositeit en er ontstaat een heldere vloeistof. De temperatuur waarbij dit gebeurt is het klaringspunt. De fase tussen vast en vloeibaar wordt de vloeibaar kristallijne fase of mesofase genoemd. In de mesofase zijn de moleculen nog in enige mate geordend. Hoe het komt dat sommige materialen een vloeibaar kristallijne fase vormen wil ik duidelijk maken aan de hand van een vergelijking van moleculen met knikkers en schoolkrijtjes.

Stel je hebt een doosje en vult dat met knikkers. Het maakt weinig uit hoe je die knikkers in het doosje stopt, je kunt er altijd ongeveer even veel in kwijt. Als je echter een doosje wilt vullen met krijtjes is het handig alle krijtjes parallel aan elkaar te leggen, dan passen er veel meer in het doosje dan wanneer je ze er willekeurig in doet. Als het doosje een beetje ruim is, en je schudt ermee, dan bewegen de knikkers allemaal door het doosje heen, de schoolkrijtjes echter blijven redelijk evenwijdig aan elkaar liggen. Als je de krijtjes willekeurig in het doosje had gedaan en je schudt het doosje een flink aantal malen in één richting dan gaan ze zich 'vanzelf' parallel ordenen.

De knikkers of krijtjes dicht op elkaar gepakt in een doosje zijn te vergelijken met de kristallijne fase, de moleculen kunnen niet van hun plaats bewegen. De in een wat ruimer doosje gepakte knikkers zijn te vergelijken met een vloeistof, de moleculen kunnen wel bewegen maar er is geen ordening. De krijtjes staan model voor vloeibare kristallen, zulke moleculen zijn vaak staafvormig. Staafjes in een vloeibaar kristallijne fase blijven graag parallel geordend. Doordat ze parallel aan elkaar liggen kunnen ze makkelijk langs elkaar heen bewegen, dat maakt het geheel vloeibaar. Vergelijk het met mikado, als een paar stokjes naast elkaar liggen, kun je er één tussenuit trekken. Als de stokjes chaotisch op een bergje liggen, stort alles in als je er één stokje tussenuit haalt. Een vloeibaar kristal wordt pas bij hogere temperaturen een heldere vloeistof. De parallelle ordening verdwijnt doordat de moleculen nog meer willen bewegen.

Vloeibare kristallen worden toegepast in LCD's, liquid crystal displays. LCD's komt men veelvuldig tegen in rekenmachines, digitale horloges, laptopcomputers en andere apparaten waar een plat scherm in zit. In de jaren 60 werden deze goedkope lichtgewicht displays ontwikkeld. Het schakelement van een LCD bestaat uit twee doorzichtige elektrodes (twee glazen plaatjes)

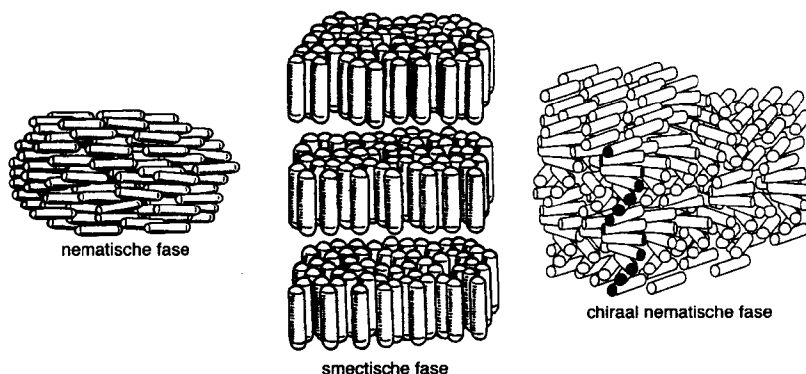


Figuur 1 Schematische weergave van het schakelement in een LCD.

waarover een spanningsverschil kan worden aangebracht (Figuur 1). Tussen die twee plaatjes bevindt zich een dun laagje vloeibaar kristal. Dit laagje is veel dunner dan 1 millimeter. Moleculen zijn namelijk heel klein, zo'n 5 nanometer. (Er passen ongeveer 10 miljoen moleculen in de lengterichting in een krijtje van 5 cm.) Het oppervlak van zo'n glaasje is zo behandeld dat de moleculen parallel en in één richting op het glaasje gaan liggen. Dit kun je vergelijken met golfkarton waarop je krijtjes legt. De krijtjes kunnen dan het best evenwijdig aan de groefjes liggen. Als er echter een spanningsverschil over de elektrodes wordt aangebracht, gedragen de moleculen zich als magneetjes en richten ze zich loodrecht op het oppervlak van de elektrodes. Aan de buitenkant van de elektrodes zijn polarisatiefilters aangebracht. Door het aan en uitschakelen van het spanningsverschil ontstaat er een situatie die geen licht doorlaat en één die lichtdoorlatend is. Het licht dat door de display gaat, wordt beïnvloed door de vloeibare kristallen, zodat het, in combinatie met de polarisatie filters, in de ene situatie wel en de andere situatie niet doorgelaten worden. Het effect van uitdoving van licht kan zichtbaar gemaakt worden wanneer men door twee polarisatie filters heen (bijvoorbeeld de glazen van een polaroid zonnebril). Door een het eerste filter te draaien wordt het licht al dan niet door het tweede filter door gelaten. In een LCD worden cijfers vaak weergegeven door een combinatie van 7 segmentjes in de vorm van een rechthoekige 8. Deze segmentjes kunnen afzonderlijk worden aangestuurd en zo kunnen cijfers zichtbaar worden gemaakt.

Een doos met schoolkrijtjes is natuurlijk een ongenueanceerd model voor vloeibare kristallen. Moleculen zijn niet altijd recht en glad. Een organisch molecule is opgebouwd uit koolstofatomen aangevuld met o.a. waterstof, zuurstof, stikstof en zwavel. Er zijn vele mogelijkheden om moleculen van verschillende grootte en samenstelling 'te bouwen,' in de organische chemie (koolstof chemie) wordt dit synthese genoemd.

Er zijn vele verschillende vloeibare kristallen en de ordening in een mesofase is daardoor niet altijd gelijk. De mesofase waarin moleculen hoofdzakelijk parallel aan elkaar gericht zijn, wordt de nematische fase genoemd (Figuur 2). Treedt daarnaast ook nog een ordening in lagen op,



Figuur 2 Schematische weergave van enkele vloeibaar kristallijne fasen.

dan ontstaat een smectische fase (Figuur 2). De verschillende mesofasen kunnen herkend worden aan de textuur (het patroon) die ze te zien geven wanneer ze bestudeerd worden met een microscoop (voorzien van polarisatiefilters). Hiervoor wordt een druppel van een vloeibaar kristal op een microscopglaasje gelegd en afgedekt met een dekglasje. De ordening in het vloeibare kristallijne materiaal beïnvloedt het licht in de microscoop zodat er een bepaalde textuur gevormd wordt. Hoe mooi deze texturen kunnen zijn, is te zien in de kleurenfoto's die in het proefschrift opgenomen zijn. De afbeeldingen komen overeen met ongeveer 1 mm^2 in werkelijkheid.

Het atomen-skelet van een molecule is driedimensionaal. Het is mogelijk dat een molecule in twee vormen voorkomt die elkaars spiegelbeeld zijn. Ze lijken op elkaar zoals twee schroeven met links- en rechtsdraaiend schroefdraad op elkaar lijken. In de chemie noemt men deze vorm van asymmetrie chiraliteit. Voor een nematische fase opgebouwd uit chirale moleculen van één spiegelbeeldvorm heeft dit tot gevolg dat de moleculen niet recht op elkaar liggen, maar steeds een klein beetje gedraaid. Als we een groot aantal moleculen bekijken zien we dat er een spiraalvormige oriëntatie is ontstaan (een helix). Dit wordt de chiraal nematische fase genoemd (Figuur 2). Deze fase heeft speciale eigenschappen, één daarvan is selectieve reflectie van gekleurd licht. Dit gebeurt als de spoed van de helix (de afstand tussen de groeven van de schroef) net zo groot is als de golflengte van zichtbaar licht. De spoed van de helix is afhankelijk van o.a. het vloeibaar kristallijne materiaal en de temperatuur. Door een juiste keuze van een mengsel van vloeibare kristallen kan een materiaal gemaakt worden dat bij een bepaalde temperatuur bijvoorbeeld rood licht reflecteert, een graad hoger blauw licht reflecteert en bij nog hogere temperatuur weer kleurloos is. Op basis van dit principe kunnen thermometers en kleurenfilters worden gemaakt.

Voor de syntheses van de moleculen die in dit proefschrift beschreven staan, is glucose (druivensuiker) als uitgangsstof gebruikt. Glucose is een goedkope grondstof die uit zetmeel gewonnen kan worden. Belangrijker is dat glucose een asymmetrisch (chiraal) molecule is dat gemakkelijk chemisch veranderd kan worden. Tot nu zijn suikers nog maar weinig toegepast voor de bereiding van vloeibare kristallen die gebruikt kunnen worden voor technische toepassingen. (Er

is een type suiker-afgeleid vloeibaar kristal dat al wel grondig is onderzocht, maar niet geschikt is voor display applicaties. Een voorbeeld hiervan staat beschreven in Hoofdstuk 2.) Het doel van het huidige onderzoek was nieuwe vloeibare kristallen te maken die een glucose-eenheid bevatten en chirale mesofasen vormen, zodat ze mogelijk toegepast kunnen worden in technische applicaties.

Glucose bestaat uit 6 koolstof-, 12 waterstof- en 6 zuurstofatomen. In Figuur 3a is een glucose-molecule afgebeeld waarin de atomen weergegeven zijn met letters: koolstof met een C (en genummerd), waterstof met een H en zuurstof met een O. In Figuur 3b stelt elk hoekpunt een koolstofatoom voor, de waterstofatomen zijn voor de duidelijkheid niet allemaal weergegeven, dit is een weergave die veelvuldig gebruikt wordt. In de vloeibaar kristallijne moleculen, in dit proefschrift beschreven, zit de door glucose gevormde zesring van atomen in het midden van een langwerpige molecule. Aan het koolstof C-1 is een lange substituent (R') gebonden via een zuurstof of een zwavel atoom (weergegeven als X, Figuur 4). De zuurstofatomen aan C-4 en C-6 vormen samen met deze atomen en C-5 en een 'nieuw' koolstofatoom een andere zesring. Aan dit 'nieuwe' koolstofatoom zit een andere substituent (R). De synthese van de nieuwe materialen is beschreven in Hoofdstuk 3. Door een juiste keuze van de substituenten werden moleculen verkregen die vloeibaar kristallijne eigenschappen hebben. Het bleek dat we hiervoor grote substituenten aan het glucosemolecule moesten koppelen. De substituenten bevatten vaak fenylingen, dit zijn vlakke ringstructuren van zes koolstofatomen, weergegeven als een zesring met een rondje erin.

Het is gelukt om materialen te maken die een chiraal nematisch fase vormen. Echter veel van de nieuwe materialen vormen smectische fasen waarin de moleculen in laagjes zijn geordend en de asymmetrie niet tot uitdrukking komt. Om te onderzoeken wat de relatie is tussen het atomaire skelet van een molecule en het vloeibaar kristallijne gedrag, hebben we systematisch kleine variaties in de moleculen aangebracht en bekeken hoe dit de vorming van vloeibaar kristallijne fasen beïnvloedde. Dit staat beschreven in Hoofdstuk 4.

De spoed van de helix in de chiraal nematische fase werd gemeten en bleek heel klein te zijn (30-90 nm). Dit werd bepaald door de glucosederivaten te mengen (6-22%) met een materiaal dat een gewone nematische fase vormt. Deze monsters vertonen selectieve reflectie van bepaalde kleuren licht. De golflengte van deze reflectie is gerelateerd aan de spoed van de helix en de concentratie van het glucosederivaat in het monster. De glucose-afgeleide vloeibare kristallen mengen niet alleen goed met commercieel verkrijgbare vloeibare kristallen, maar ook met polymere materialen. Van deze polymeren kunnen dunne plastic films worden gemaakt die gebruikt worden als kleurenfilter en polarisator. Doordat de glucosederivaten goed in staat zijn een helixstructuur te vormen in deze polymeren, zijn slechts kleine hoeveelheden van deze chirale materialen nodig om het gewenste effect te bereiken. Hierdoor zullen ze slechts een gering storend effect hebben op andere eigenschappen van de polymere films. Dit opent de mogelijkheid om de nieuwe glucosederivaten toe te passen in displays.

Summary

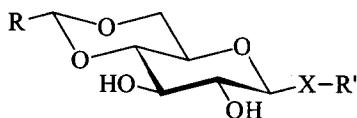
The research in carbohydrate-derived liquid crystals was initiated by a review article by Jeffrey in 1986. This is rather late if one considers that the research on liquid crystals underwent a revival already in the 1960s after the discovery of the liquid crystal display (LCD). Carbohydrates were deemed unsuitable for the preparation of liquid crystals, although they are abundantly available and can be easily substituted. The reason for this is that carbohydrate derivatives were seen as hydrophilic molecules and do not exhibit anisotropic polarizability.

Liquid crystals usually contain a rigid central moiety, for example, *para*-substituted phenyl rings connected by polar groups such as C(O)O, C=NH, and N=N. Polar end groups or alkyl chains are connected to this central rigid moiety. Chiral mesogens most often have the center of chirality located in a flexible alkyl chain, or the rigid moiety is chiral as in cholesteryl-derived liquid crystals. The chiral starting materials used for the synthesis of these chiral mesogens are most often chosen from the chiral pool: amino acids or lactic acid are frequently used.

For the preparation of carbohydrate-derived mesogens, mono-, di-, or oligosaccharides are substituted with one or more alkyl chains. The occurrence of LC-behavior and the phase-transition temperatures are strongly dependent on the nature of the carbohydrate moiety, the hydrophobic alkyl chain(s), and the type of linkage between the two parts. The type of mesophase formed is solely governed by the overall molecular shape. Microphase separation is the driving force for LC-formation in amphiphilic carbohydrate derivatives. Rod-like molecules usually form S_A -phases in which the carbohydrate headgroups form an extensive hydrogen bond network and the alkyl chains form a separate layer. Wedge-shaped molecules aggregate into columns and form hexagonal phases.

In Chapter 2, the thermotropic LC-behavior of a series of alkyl 1-thio- β -D-glucopyranosides and a series of alkoxyphenyl β -D-glucopyranosides is described and compared to the mesogenic behavior of related mesogens. The former compounds form S_A -phases when the alkyl chain contains 6 or more carbon atoms. The alkoxyphenyl β -D-glucopyranosides display thermotropic S_A -phases when the alkoxy chain contains more than 4 carbon atoms. As a result of the rigid phenyl moiety, the mesophase stability is enhanced compared to that of the alkyl β -D-glucopyranosides. The lyotropic behavior of the alkoxyphenyl β -D-glucopyranosides was studied using the phase penetration method. Depending on the length of the alkoxy chain and the concentration, lamellar, cubic and hexagonal phases were formed. Nonyloxyphenyl β -D-glucopyranoside showed a remarkable aggregation behavior. In dilute solution, the compound forms ribbons which consist of 3-5 segments each having a width of ca. 8 nm and a length of several hundreds of micrometers.

Despite the homochiral nature of the carbohydrate used, amphiphilic low-molecular-weight carbohydrate mesogens do not form chiral mesophases. In approaches towards the synthesis of carbohydrate-derived LCs that do form chiral mesophases, part of the hydroxyl groups are used for the attachment of side groups, the remaining hydroxyl groups are removed to reduce the hydrophilic character of the sugar moiety. This often involves laborious synthesis and severe

Figure 1 The rigid *trans*-decalin skeleton.

mutation of the carbohydrate.

The goal of the current research project was to prepare carbohydrate-derived liquid crystals which contain a fully intact glucopyranose ring and form chiral mesophases. In our approach the glucopyranose ring was embedded in a *trans*-decalin-like skeleton (Figure 1). The *trans*-decalin moiety is rigid, the conformational freedom of the sugar moiety is locked, and the hydrophilic character is reduced significantly since only the 2- and 3-OHs are unsubstituted. The preparation of molecules containing the *trans*-decalin-like moiety is straightforward and a wide variety of substituents R and X-R' can easily be introduced. The synthesis of these materials is described in the first part of Chapter 3. The second part of this chapter is involved with the question as to what kind of substituents should be coupled to the structural moiety in order to induce LC-behavior. Derivatives carrying only alkyl and alkyl(oxy)phenyl groups as substituents are not mesogenic (X=O, S). A comparison of these new derivatives with classical calamitic molecules showed that the length-to-width ratio of the *trans*-decalin-like moiety is smaller than that of mesogenic groups, frequently encountered in thermotropic liquid crystals, and lacks anisotropic polarizability. The introduction of a large polarizable rigid unit, such as an aromatic Schiff base, directly attached to the *trans*-decalin-like skeleton, compensates these shortcomings. Compound **VII-12,10** (Figure 2) was prepared and displays a smectic A phase. The phase was characterized on the basis of its focal-conic fan-like texture. This is the first example of a non-amphiphilic, rod-like carbohydrate derivative with a fully intact glucopyranose ring which exhibits an LC-phase.

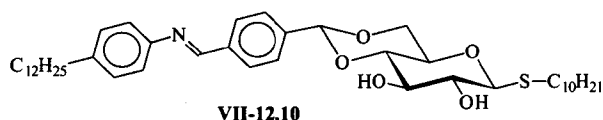


Figure 2

Unfortunately, the chiral nature of the glucose is not yet expressed in macroscopic chiral properties of the mesophase. Variation of the polar groups in the mesogenic cores of LCs affects the stability and the nature of the mesophase. For example, imine derivatives are more prone to form smectic phases than ester derivatives. Chapter 4 describes how structural changes in the molecular structure can be introduced systematically and how they influence the mesogenic behavior of the carbohydrate derivatives. In all these compounds, the rigid mesogenic unit coupled to the carbohydrate moiety contain either an imine or an ester functionality. In one series of compounds, the rigid moiety is coupled directly to the *trans*-decalin-like skeleton, these molecules are structurally similar to the Schiff base derivatives **VII**. Compounds **XI** and **XII** (Figure 3), containing a phenyl

benzoate moiety, adopt a parallel organization in a chiral nematic mesophase. The chirality of the carbohydrate moiety is expressed by the helical ordering of the molecules within the mesophase. This shows that a monosaccharide can function as the sole source of chirality of liquid crystals when it is embedded in the *trans*-decalin-like skeleton.

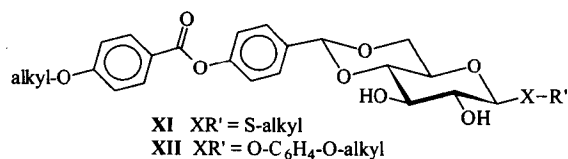


Figure 3

The linking group between the mesogenic and carbohydrate moieties plays an important role. For efficient packing in an LC-phase, molecules need to have an overall rod-like shape. Compounds in which the mesogenic group is coupled via a single oxygen atom to the anomeric carbon of the glucopyranose ring are not mesogenic (Figure 4). The 'odd' flexible joint hampers a parallel orientation of the mesogenic core and carbohydrate moiety. Therefore, a benzyl glucoside derivative (XVIII) was prepared. This molecule has a linking group containing an even number of atoms (O-CH_2), and displays an S_A -phase.

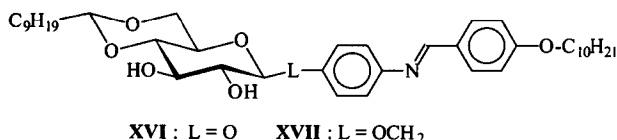


Figure 4

The textures of the cholesteric phases of compounds **XI** and **XII** suggest that they have short helical pitches. A method to determine the pitch of the cholesteric helix is to measure the wavelength at which selective reflection of light occurs. Compounds **XI** and **XII** do not show selective reflection and were mixed with a nematic LC-host material to widen the pitch. Qualitative chiral doping experiments had already shown that the carbohydrate derivatives containing the *trans*-decalin moiety exhibit good compatibility with several (commercially available) nematic liquid crystals and are able to induce various chiral mesophases. The helical pitch of four cholesteric carbohydrate derivatives (**XI** and **XII**) was measured using this method. The pitches of the induced cholesteric phases of compounds could only be measured in a small concentration range. Linear extrapolation to 100% gave values of 30-90 nm for the pitch of the cholesteric helix in the pure materials. Helical twisting powers (the propensity to induce a helical twist in an achiral LC-host) were calculated and found to be exceptionally high ($23\text{-}64\ \mu\text{m}^{-1}$) in comparison with literature data for other (carbohydrate-derived) chiral dopants.

Chiral dopants are used for the induction of cholesteric mesophases in thin polymeric films which are applied as optical components in displays. Thin polymeric films have been prepared from

low-molecular-weight LCs carrying polymerizable groups such as acrylates. Thin films of the polymerizable LCs can be oriented on a specific substrate and subsequently be cross-linked to form a liquid-crystalline polymer network. In the polymer network, the aligned properties of the monomers are frozen in. Addition of chiral dopants to the reactive monomers induces the formation of cholesteric phases. One carbohydrate derivative was tested in a mixture with an LC-diacrylate. At low dopant ratios, the mixture showed selective reflection and we were able to polymerize the mixture and to prepare a stable polymeric network. The work was extended by introducing a polymerizable group (acrylate) in the carbohydrate derivatives to facilitate covalent linkage of the chiral component with the polymeric network.

The majority of thermotropic liquid crystals has one mesogenic group to which one or more alkyl chains are connected. Dimeric liquid crystals, in which two mesogenic moieties are coupled by a flexible spacer, are often used as model compounds for polymeric liquid crystals. The LC-properties of such LC-dimers depend critically on the number of atoms in the spacer joining the two mesogenic groups and in particular on its parity. For example, the nematic-to-isotropic transition temperatures in a homologous series show a pronounced alteration as the parity in the spacer changes from odd to even, which is often explained by the differences in the molecular shape of the dimers. Chapter 6 describes the synthesis and properties of compounds in which the glucose-derived *trans*-decalin moiety is linked via an alkyl spacer to cholesterol. Despite their chiral nature, most of the dimeric LCs form only S_A -phases, probably because identical parts in the molecules stick together and induce layer formation. Compounds in which a Schiff base moiety is coupled directly or via an oxygen atom to the *trans*-decalin skeleton (Figure 5) display cholesteric mesophases.

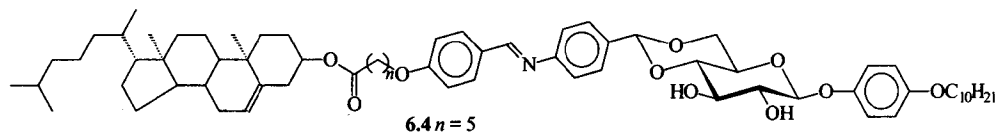


Figure 5

In Chapter 7, the results of the research project are evaluated. In addition, we began a study on the influence the two hydroxyl groups of the glucopyranose moiety might have on the mesogenic behavior. Therefore, we tried to prepare compounds in which one of the hydroxyl groups is altered: 3-*O*-methyl-D-glucose derivatives; 3-deoxy-D-glucose derivatives and 2-deoxy-2-fluoro-D-glucose derivatives. Three 3-*O*-methyl-D-glucose derivatives were prepared but these did not exhibit LC-properties. Unfortunately, there was not enough time to fully explore the latter two approaches, since these may well lead to compound exhibiting chiral smectic C phases.

With the research described in this thesis, we have shown that carbohydrates are interesting starting materials for the synthesis of liquid crystals, but we have only begun to scratch the surface of their full potential for various applications.